

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-324213

(43) 公開日 平成6年(1994)11月25日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 2 B 5/22
5/30

識別記号

庁内整理番号

8507-2K
9018-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-123148

(22) 出願日 平成5年(1993)4月28日

(71) 出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72) 発明者 阪上 輝夫

福島県いわき市錦町中迎3丁目2-7

(72) 発明者 上遠野 浩樹

福島県いわき市錦町落合1-7

(72) 発明者 藤井 康文

福島県いわき市錦町前原16-1

(72) 発明者 荻原 武男

福島県いわき市錦町中迎2丁目3-6

(54) 【発明の名称】 複合光学フィルター

(57) 【要約】

【目的】 近赤外領域の波長光を有効にカットし、視感度補正能に優れ、かつ光学的ローパスフィルター機能を有し、軽量で、吸湿性が小さく、加工研磨性にも優れた複合光学フィルターを提供することにある。

【構成】 下記化1で表される単量体と、これと共重合可能な単量体とを共重合して得られる合成樹脂に銅化合物を主成分とする金属化合物を含有してなるプラスチック製光学フィルターと複屈折板からなることを特徴とする。

【化1】 $\text{PO}(\text{OH})_n\text{R}_{3-n}$

〔但し、Rは $\text{CH}_2=\text{XCOCO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-$ (Xは水素原子又はメチル基を示し、mは1~5の整数である。)を示し、nは1または2である。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記化1で表される単量体と、これと共重合可能な単量体とを共重合して得られる合成樹脂に銅化合物を主成分とする金属化合物を含有してなるプラスチック製光学フィルターと複屈折板からなることを特徴とする複合光学フィルター。

【化1】 $\text{PO}(\text{OH})_n\text{R}_{3-n}$

〔但し、Rは $\text{CH}_2=\text{CXCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-$ (Xは水素原子又はメチル基を示し、mは1～5の整数である。)を示し、nは1または2である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複合光学フィルターに関する。更に詳細には、近赤外領域の波長光を有効にカットし、視感度補正能を有し、かつ光学的ローパスフィルター機能を持つプラスチック製の複合光学フィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、カメラの測光用フィルターや視感度補正用フィルターにはガラス製のフィルターが用いられてきた。このガラス製フィルターは特殊なリン酸系ガラスに銅イオンを含有したものである。しかし、これらのガラス製フィルターは、重く、吸湿性が大きく、経時的に失透しやすく、加工研磨が難しい等、多くの問題を抱えている。そのため軽くて、吸湿性が小さく、加工研磨が容易、かつ光学的ローパスフィルター機能を有するプラスチック製の光学フィルターの出現が強く望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に基づいてなされたものであって、その目的は、近赤外領域の波長光を有効にカットし、視感度補正能を有し、かつ光学的ローパスフィルター機能を有する、軽量で、吸湿性が小さく、加工研磨の容易なプラスチック製の複合光学フィルターを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の複合光学フィルターは、下記化2で表される単量体と、これと共重合可能な単量体とを共重合して得られる合成樹脂に銅化合物を主成分とする金属化合物を含有してなるプラスチック製光学フィルターと複屈折板からなることを特徴とする。

【0005】

【化2】 $\text{PO}(\text{OH})_n\text{R}_{3-n}$

〔但し、Rは $\text{CH}_2=\text{CXCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-$ (Xは水素原子又はメチル基を示し、mは1～5の整数である。)を示し、nは1または2である。〕

【0006】以下本発明について詳細に説明する。本発明の複合光学フィルターの主要部分は、化2で表される特定なリン酸基を含有している単量体からなる共重合体

中に銅イオンを特定量含有したプラスチック材料からなるものである。

【0007】本発明の複合光学フィルターを構成している樹脂成分である共重合体は、先ず、化2で表される単量体が必須成分として用いられる。この単量体は、ラジカル重合性の官能基としてアクリル基またはメタクリル基を含有しており、極めて共重合性にとみ、種々の単量体との共重合が可能である。さらに、この単量体分子中にはリン酸基が結合しており、このリン酸基が銅イオンと結合し、可視光域の透過率が高く、かつ近赤外領域の波長光を効率よく吸収する重合体となることが本発明の最大の特徴である。又、この重合体からなる光学フィルターと複屈折板とを組み合わせることにより、新たに、効果的な光学的ローパスフィルタリング機能をも併せ持つ複合光学フィルターが可能となる。

【0008】上記化2において、Rは繰り返し数がmであるエチレンオキシド基が結合したアクリル基またはメタクリル基である。R中のXは水素原子またはメチル基であり、mは1～5の整数である。mが5を越えて大きくなると得られる共重合体の硬度が大幅に低下し、フィルターとしての実用性に欠けたものしか得られない。又、水酸基の数nは、使用目的に応じて1または2のいずれかの値を採ることができる。nの値が2では、銅塩との結合性が大きく、ラジカル重合性の官能基の数が1個の単量体である。一方、nの値が1では、ラジカル重合性の官能基の数が2個となり、架橋重合性を有する単量体となる。

【0009】従って、本発明の複合光学フィルターを構成する光学フィルターを熱可塑性樹脂の一般的な成形加工法である射出成形或いは押出成形により製造するにはnが2である単量体を用いることが好ましいが、成形法はこれらに限定されるものではない。このように、光学フィルターの性能や成形法或いは使用目的に応じてnの値を選択することができるが、nの値が1である単量体と、nの値が2である単量体とを併用することが銅イオンの溶解性を高める点で好ましい。

【0010】本発明の複合光学フィルターの主要部を構成する重合体には、化2で示される単量体の単独重合体は用いられず、共重合体を用いられる。その理由は、単独重合体では吸湿量が極めて大きく、かつ柔軟性にとみ、形状保持性に優れた成形物を得ることが出来ないためである。本発明において、この化2で示される単量体が共重合体用単量体混合物100重量部に占める割合は、好ましくは3～60重量部である。この割合が3重量部未満では、本発明の好ましい光吸収特性を得ることが出来ない。一方、60重量部を越えると上述のように、柔軟で吸湿性の大きな成形物しか得られず好ましくない。

【0011】次に本発明において、化2で示される単量体と共重合される単量体は、以下のような特性を有する

ものが必要である。即ち、(1)化2で表される単量体と単量体同士で均一に溶解混合すること、(2)化2の単量体とラジカル共重合性が良好であること、(3)得られる共重合体が光学的に透明であること等を満足させることが必要である。これらの特性を満たすものであれば特に限定はされない。

【0012】これらの具体例を以下に示す。メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、n-プロピルアクリレート、n-プロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、n-ヘプチルアクリレート、n-ヘプチルメタクリレート、n-オクチルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、グリジジルアクリレート、グリジジルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の単官能アクリレートやメタクリレート(以下、単官能(メタ)アクリレートともいう。)類。

【0013】エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリットトリアクリレート、ペンタエリ

トリットトリメタクリレート、ペンタエリトリットテトラアクリレート、ペンタエリトリットテトラメタクリレート等の多官能アクリレートあるいはメタクリレート類。

【0014】アクリル酸、メタクリル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸等のカルボン酸、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ジブロムスチレン、メトキシスチレン、ジビニルベンゼン、ビニル安息香酸、ヒドロキシメチルスチレン、トリビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物を挙げることができ、これら単独で、或いは2種以上混合して用いることができる。

【0015】本発明の複合光学フィルター主要部に用いられる共重合体は化2で示される単量体とこれらと共重合可能な上記単量体とをラジカル重合することによって得られる。この際、本発明の必須構成成分である後述の金属イオンを単量体混合物に溶解混合させてラジカル重合を行うことも可能である。ラジカル重合方法は、本発明では、特に限定されるものではなく通常のラジカル重合開始剤を用いた、塊状(キャスト)重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等公知の方法が使用可能である。

【0016】本発明に用いられる共重合体に含有されている金属イオンは、共重合体中のリン酸基との相互作用により近赤外領域の波長光を効率よく吸収する作用を有する。この金属イオンは2価の銅イオンを主成分とし、他の金属イオンが少量含まれていても差し支えないが、近赤外領域の波長光を効率よく吸収するためには銅イオン量が全金属イオン量の80重量%以上であることが必要である。

【0017】この銅イオンを主成分とする金属イオンは、好ましくは本発明の共重合体100重量部当たり0.1~20重量部で用いられる。この金属イオン量が0.1重量部未満では、近赤外領域の波長光を効率よく吸収することができない。一方、20重量部を越えると共重合体中に均一に分散させることが困難になる。

【0018】本発明における銅イオンは、種々の銅化合物から供給されるもので、その一例として酢酸銅、塩化銅、ギ酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、エチルアセト酢酸銅、ピロリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅等の無水物や水和物を挙げることができる。なお、これらのみに限定されるものではない。また、本発明において全金属イオン量の20重量%未満の範囲でナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄、マンガン、コバルト、マグネシウム、ニッケル、亜鉛等の金属イオンを目的に応じて用いることができる。

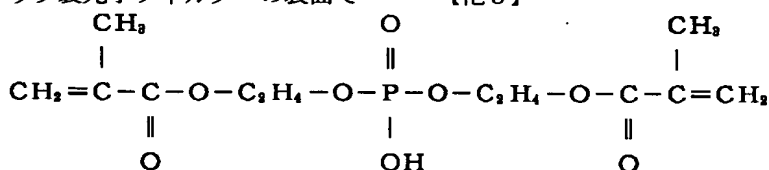
【0019】これら銅イオンを主成分とする金属イオンを、本発明を構成する共重合体に含有させる方法は特に限定はされないが、以下の2通りの方法が好ましく用いられる。まず、この共重合体を構成する単量体混合物に上記銅化合物を溶解して、ラジカル重合を行う方法であ

る。この方法では、得られた共重合体中に、銅イオンを主成分とする金属イオンが含有されており、この重合体そのままで或いは目的とする形状（例えば板状）に成形研磨することで本発明の複合光学フィルターに用いることができる。他の方法は、化2で示される単量体とこれと共重合可能な単量体とを予め重合しておき、得られた共重合体に銅イオンを主成分とする金属イオンを供給する金属化合物を混合する方法である。

【0020】この重合後の添加法としては、共重合体を溶融し、金属化合物を混合する方法、共重合体を水又は有機溶剤に溶解又は分散し、金属化合物を添加混合する方法等を用いることができる。以上のような方法で本発明の複合光学フィルターを構成する銅イオンを主成分とする金属イオンを含有する共重合体を得ることができる。この共重合体を目的、用途に応じて、板状に成形、研磨して本発明の複合光学フィルターに用いることができる。

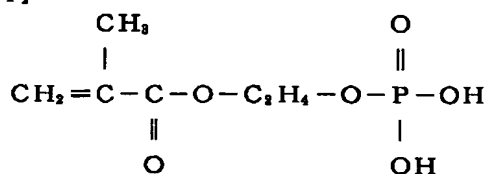
【0021】次に、本発明では、このプラスチック製の光学フィルターにローパスフィルター機能を賦与するために、この光学フィルターの表面に複屈折板を積層する。この複屈折板を使用することで被写体光の高空間周波数成分を制限することができ、擬似信号の発生に伴う被写体と異なる色成分を除去することが可能となる。従って、本発明の複合光学フィルターは、特定のプラスチック製光学フィルターと複屈折板を主構成要素とすることで、視感度補正に優れ、近赤外領域の波長光の吸収率が大きく、かつ光学的ローパスフィルター機能も有する特徴をもつものである。

【0022】本発明の複合光学フィルターでは、この光学的ローパスフィルター機能を発揮させるために積層する複屈折板は、プラスチック製光学フィルターの表面で



【0027】

【化4】



【0028】以上のようにして調整された単量体組成物に、t-ブチルパーオキシ（2-エチルヘキサノエート）2重量部を添加し、ガラスモールドに注入し、55℃で16時間、次いで70℃で8時間、更に100℃で2時間と順次異なる温度で加熱して注型重合を行なうことにより、銅化合物が含有された架橋共重合体を得た。得られた架橋共重合体を厚み1mmの板状体に切削し、

あれば入射光側（図1）または透過光側の何れに配されていても良い。また、必要に応じて補正板を図2乃至図3に示すように複屈折板より入射光側に配することで、複屈折板により分離される被写体光の正常光線と異常光線との強度を等しくする配慮も可能であり、本発明ではこれらのいずれも使用することができる。この補正板としては、一般的な1/4波長板を用いることができるが、非偏光とするための偏光解消板を用いることも有効である。この偏光板は特に限定はないが、通常は水晶板が多用される。

【0023】本発明の複合光学フィルターでは、プラスチック製光学フィルターと複屈折板、必要に応じて補正板を積層するときに、接着剤を必須構成要件とはしないが、熱硬化型或いは光硬化型の透明性に優れた接着剤、例えば、エポキシ系、ウレタン系或いはアクリル系等の接着剤を用いることが望ましい。

【0024】

【実施例】以下に、本発明を実施例で説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

【0025】〔実施例1〕下記化3で表される特定リン酸基含有単量体32重量部と、下記化4で表される特定リン酸基含有単量体13重量部と、メチルメタクリレート34重量部と、ジエチレングリコールジメタクリレート20重量部と、α-メチルスチレン1重量部とを良く混合し、これに無水安息香酸銅32重量部（銅イオン量は全単量体100重量部に対して6.6重量部）を添加し、80℃で攪拌混合することによって、十分に溶解させ、無水安息香酸銅が混合単量体中に溶解してなる単量体組成物を得た。

【0026】

【化3】

銅化合物とリン酸基との反応生成物である安息香酸を抽出除去し、表面研磨を行い光学フィルターを作製した。

【0029】この光学フィルターの片側に市販の厚み3.5mmの水晶製の複屈折板をエポキシ系の接着剤を用いて接着し、60℃で硬化させた。接着層の厚みは約10μであった。この水晶製の複屈折板を積層した複合光学フィルター（図1参照）をビデオカメラに組み込み、実写テストを行ったところ、有効な光学的ローパスフィルター機能ならびに適当な色補正機能を有することが認められた。尚、この複合光学フィルターの分光光度計による分光透過率曲線の測定結果を図4に示す。図4の実線aに示すように、本実施例の複合光学フィルターは、可視領域の透過率が高く、近赤外領域（700～1000nm）の波長光を効率よく吸収していることが分

かる。

【0030】【実施例2】実施例1で用いた化3で表される特定リン酸基含有単量体49重量部と、化4で表される特定リン酸基含有単量体21重量部と、メチルメタクリレート27重量部と、ジエチレングリコールジメタクリレート2重量部と、 α -メチルスチレン1重量部とを良く混合し、この混合単量体に無水酢酸銅20重量部（銅イオン量は全単量体100重量部に対して7.0重量部）を添加し、40℃にて攪拌混合して均一に溶解した。以上のようにして調整された単量体混合物にトープチルパーオキシピバレート3重量部添加し、ガラスモールドに注入し、45℃で16時間、60℃で28時間、更に90℃で3時間と順次異なる温度で加熱して注型重合を行なうことにより、銅化合物が含有された架橋共重合体を得た。得られた架橋共重合体を厚み1mmの板状体に切削し、銅化合物とリン酸基との反応生成物である酢酸を抽出除去し、表面研磨を行い光学フィルターを作製した。

【0031】この光学フィルターの表面に図2に示すように補正板と複屈折板をエポキシ系接着剤を用いて実施例1と同様にして接着した。ここで用いた補正板は市販の1/4波長板（厚み：3.5mm）である。この複合光学フィルターをビデオカメラに組み込み実写テストを行ったところ、有効な光学的ローパスフィルター機能が認められた。又、実施例1と同様にして測定した分光光

度計による分光透過率曲線を図4に破線bで示した。

【0032】

【発明の効果】以上のように、本発明の複合光学フィルターは、これを構成する基材がリン酸基を含有する（メタ）アクリレート系単量体を必須成分とする共重合体に銅化合物を均一に分散させたものからなるプラスチック製光学フィルターで、軽量、かつ吸湿量が小さく、経時的に失透することもなく、加工研磨も容易であり、しかも近赤外領域の波長光を効率よくカットすることができ、視感度補正能にも優れ、かつ光学的ローパスフィルター機能を有し、ビデオカメラ等に極めて有効な光学的機能を有するものである。

【0033】

【図面の簡単な説明】

【図1】乃至

【図3】は本発明の複合光学フィルターの模式断面図である。

【図4】は実施例1および実施例2の複合光学フィルターの分光透過率曲線である。

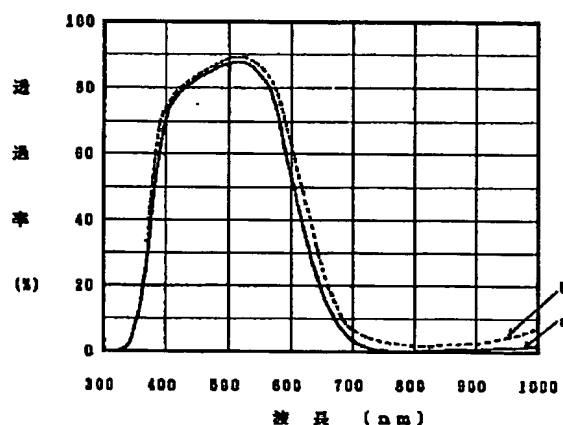
【符号の説明】

1；入射光、2；透過光、3；光学フィルター、4；複屈折板、5；補正板。

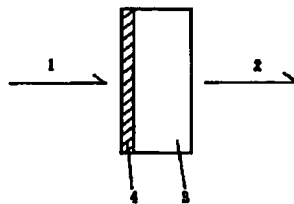
a；実施例1の複合光学フィルターの分光透過率曲線

b；実施例2の複合光学フィルターの分光透過率曲線

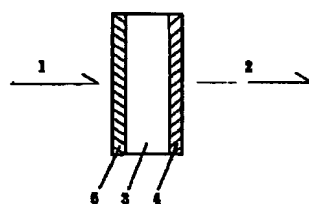
【図4】



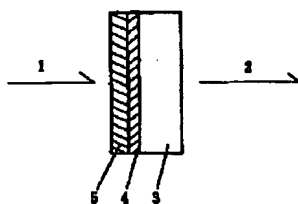
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【手続補正書】

【提出日】平成6年3月31日

【手続補正1】

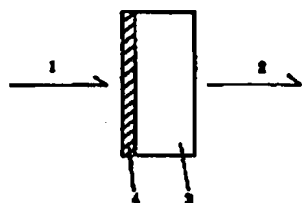
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

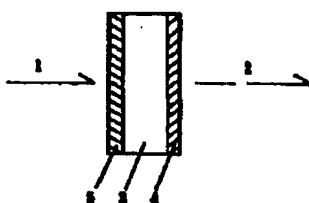
【補正方法】変更

【補正内容】

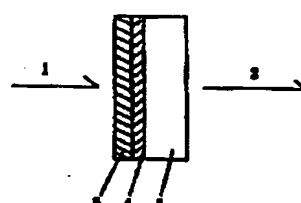
【図 1】



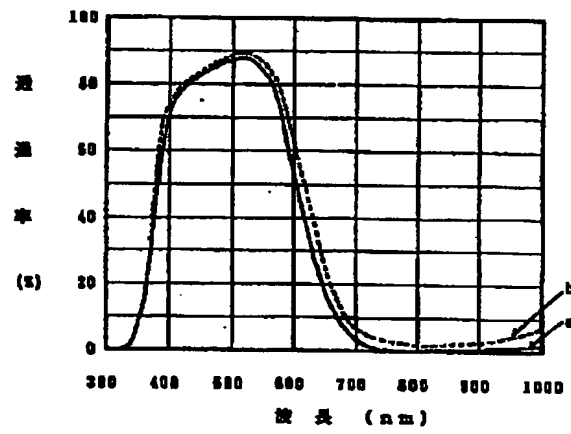
【図 2】



【図 3】



【図4】



010144865 **Image available**

WPI Acc No: 1995-046117/199507

XRAM Acc No: C95-020737

XRPX Acc No: N95-036338

Light weight composite optical filter - has a plastic optical filter with a monomer and a metal cpd. contained in a synthetic plastic formed by co-polymerising monomer and a birefringent plate

Patent Assignee: KUREHA CHEM IND CO LTD (KURE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6324213	A	19941125	JP 93123148	A	19930428	199507 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93123148 A 19930428

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6324213	A		7	G02B-005/22	

Abstract (Basic): JP 6324213 A

The filter has a plastic optical filter comprising a monomer of formula $(PO(OH)nR5n)$ and a metal cpd. contained in a synthetic plastic formed by co-polymerising such monomer; and a birefringent plate. In the formula, R is given by $CH_2=CX(C_2H_4O)m-$ (X means hydrogen or methyl radical and m, the positive integers from 1 to 5).

USE/ADVANTAGE - This enables efficient cutting of the wavelength light and is optimised for a videocamera etc.

Dwg.1/4

Title Terms: LIGHT; WEIGHT; COMPOSITE; OPTICAL; FILTER; PLASTIC; OPTICAL; FILTER; MONOMER; METAL; COMPOUND; CONTAIN; SYNTHETIC; PLASTIC; FORMING; CO; POLYMERISE; MONOMER; BIREFRINGENT; PLATE

Derwent Class: A89; P81; W04

International Patent Class (Main): G02B-005/22

International Patent Class (Additional): G02B-005/30

File Segment: CPI; EPI; EngPI